

提高锂离子电池正极材料磷酸铁锂离子扩散速率及导电性能的研究进展

顾小玉¹, 查坐统^{1,2}, 李天祥¹, 王君婷^{1,2}, 万邦隆^{1,2}, 马航¹

(1. 云南云天化股份有限公司 研发中心, 云南 昆明 650228; 2. 西安交通大学, 陕西 西安 710049)

[摘要] 锂离子电池凭借安全、环保、长寿命、低成本等优势, 市场份额已超过三元电池, 占据主导地位, 但同时也存在离子扩散速率低、导电性能差等缺点。增强倍率性能以及在低温环境下的性能, 已经是锂离子电池行业重视的焦点。磷酸铁锂是锂电池行业应用最广泛的正极材料之一, 目前有关磷酸铁锂改性方法的研究较多, 主要有离子掺杂、表面包覆、形貌控制、添加补充锂材料等, 综述磷酸铁锂改性的原理和方法, 并在此基础上对未来磷酸铁锂的改性技术作出展望。

[关键词] 磷酸铁锂; 改性方法; 离子掺杂; 表面包覆; 形貌控制; 补加锂源

[中图分类号] TQ126.3+5 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 02-0088-07

Progress in improving the diffusion rate and conductivity of lithium iron phosphate anode material for lithium-ion batteries

GU Xiaoyu¹, ZHA Zuotong^{1,2}, LI Tianxiang¹, WANG Juntong^{1,2}, WAN Banglong^{1,2}, MA Hang¹

(1. R & D Center, Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming 650228, China;

2. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Lithium-ion batteries have surpassed ternary batteries in market share and occupy a dominant position because of their advantages of safety, environmental protection, long lifespan and low cost. However, they also have disadvantages such as low ion diffusion rate and poor electrical conductivity. Enhancing the rate performance and performance in low-temperature environments has become a focus of attention in the lithium-ion battery industry. Lithium iron phosphate is one of the most widely used positive electrode materials in the lithium battery industry. Currently, there are many studies on the modification methods of lithium iron phosphate, mainly including ion doping, surface coating, morphology control, and adding supplementary lithium materials. The principles and methods of lithium iron phosphate modification are summarized, the future modification technology of lithium iron phosphate is prospected.

Key words: lithium iron phosphate; modification methods; ionic doping; surface coating; morphology control; adding lithium source

0 引言

目前锂离子电池的组分中, 正极材料占据电池中的最主要成本, 同时占据着重要地位, 主要有钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、磷酸铁锂等。由于近年来全球新能源行业发展的趋势向好以及市场导向, 磷酸铁锂 (LiFePO₄) 因其高能量密度、低生产成本、高安全性、低环境污染、原料廉价且易获取等优势, 成为目前新能源市场最炙手可热的正极材料之一。然而磷酸铁锂材料自身导电性不好、锂离子传输路径长、传输效率低使得其材料的倍率性能和低温性能存在一定的缺陷。因此, 目前LiFePO₄主要的研究热点和难点是提高磷酸铁锂电池在低温下

的充放电性能和循环寿命。

在磷酸铁锂晶体结构中, P与O形成PO₄四面体, Fe和O形成FeO₆八面体, Li与O也形成LiO₆八面体, 结构稳定, 同时Li⁺在b轴单方向脱嵌, 如图1所示。因为LiFePO₄的主要元素中共价键的连接使材料结构更加固定, 可实现高倍率的充放电能

[收稿日期] 2024-10-15

[作者简介] 顾小玉(1997-), 女, 云南丽江人, 硕士, 助理工程师, 主要从事新能源电池材料技术开发方面的研究。

[通信作者] 马航(1981-), 男, 博士, 正高级工程师, 主要从事化工新材料技术开发方面的研究。

[基金项目] 云南省科技厅重大科技专项创新联合体一期项目-新能源电池正极材料关键技术开发(202302AF080003)

力, 其理论容量达到 170 mA·h/g。其在充电过程中, 电压平台接近 3.5 V 时, 锂离子在材料晶格中 *b* 轴脱出, 迁移到负极, 正极变为 FePO₄ 相。反之亦然, 在放电时, 锂离子嵌回到正极, 材料变为 LiFePO₄ 相。经研究表明, 相变过程亚稳相的存在更有利于 Li⁺ 的传输^[1]。磷酸铁锂材料自身性质决定了其离子扩散速率很低, 在低温状态下, 扩散速率更会大幅度降低, 导致低温性能衰减明显, 特别是在电流密度较大下比容量衰减厉害。随着磷酸铁锂材料越来越受到关注, 针对磷酸铁锂存在的缺陷, 研究人员从多方面入手对其进行改性以提高性能, 其中包括离子掺杂改性、表面包覆改性、补锂、形貌控制等手段。

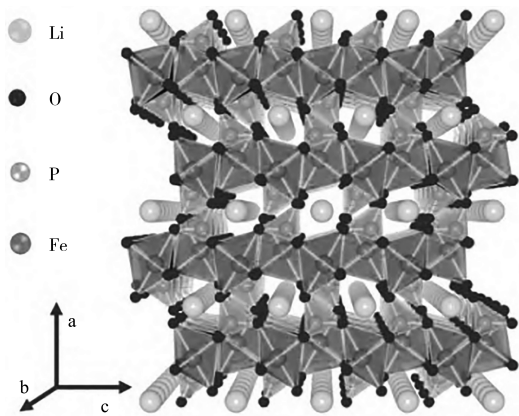


图1 磷酸铁锂的晶体结构图^[2]

Fig. 1 Crystal structure diagram of lithium iron phosphate

1 LiFePO₄ 改性方法

1.1 离子掺杂

磷酸铁锂由于体相结构特性, 内部离子扩散效果不佳, 要将其使用在大电流快速充放电的场景下仍存在困难, 因此如何提高磷酸铁锂体相锂离子扩散系数是关键。离子掺杂是一种重要且有效的磷酸铁锂改性方法。掺杂是指离子进入到磷酸铁锂晶格中, 替换材料自身晶格中的部分元素, 由于离子的不等价或原子性质差异带来材料结构上的变化, 使得锂离子扩散效率提高, 改善材料的充放电性能。通过离子掺杂, 材料晶格的无序化程度和稳定性都得以提高。采用一些导电性好的金属或非金属离子进行掺杂, 替换 Li 位、Fe 位或者其他元素的位置, 从而提高材料的导电性、改变电压平台, 或者在材料内部形成空穴等晶型缺陷, 降低材料的晶格应变, 稳定结构, 提高电导率, 进一步提高 LiFePO₄ 的导电性以及大电流下的充放电性能。

金属元素掺杂会增加晶格缺陷, 利于 Li⁺ 的扩散, 有下述可能的机制: 受掺杂离子的结构影响,

会降低 Li⁺ 的空位浓度, 提高离子的传输效率; 掺杂离子会降低磷酸铁和磷酸铁锂两相之间的带隙宽度, 利于电子传输; 掺杂离子会扩大锂离子脱嵌的 *b* 轴通道, 在充放电过程中利于离子传输; 通过掺杂离子的位点替换, 降低 Li—O 的键能, 减小对锂离子脱嵌的阻力^[3]。并且电负性较大的离子会让电池内部的电势差变大, 从而提高电池的充放电容量^[4]。掺杂的离子结构和价态会明显影响掺杂的效果, 离子半径与被替代的离子半径越接近, 越容易替代, 不易产生相反效应; 价态越高, 越容易形成更大的晶格缺陷, 更加利于离子的传输。

CHUNG 等^[5] 采用 Al³⁺、Ti⁴⁺、Mg²⁺ 等金属离子对 LiFePO₄ 进行掺杂, LiFePO₄ 的电导率确实有明显改善, 甚至超过了 LiCoO₂ 和 LiMn₂O₄。随着相关研究的深入, 越来越多的研究者开始通过金属掺杂的方式来改善磷酸铁锂材料的电池性能^[6-9]。现如今, 经过离子掺杂后的 LiFePO₄ 正极材料电导率可以提高到 3×10⁻³ ~ 4×10⁻² S/cm, 超过传统正极材料 LiCoO₂ (< 10⁻⁴ S/cm) 和 LiMn₂O₄ (< 10⁻⁶ S/cm) 的电导率^[10]。

ZHU 等^[11] 利用 Cu⁺ 掺杂占据磷酸铁锂的铁位, 铜离子的半径更小, 替换铁位后可以拓宽锂离子传输通道, 同时减小颗粒的尺寸, 使得 LiFePO₄ 的结构更加稳定。在以 0.2 C 充放电首圈和 50 圈后循环的放电比容量均在 148 ~ 150 mA·h/g, 循环性能很稳定。HUANG 等^[12] 采用 Mg 和 F 掺杂磷酸铁锂材料, 发现掺杂后不会改变材料的结构和颗粒尺寸, 但是电化学性能有所改善。通过与常规的 LiFePO₄ 材料对比后发现, 由于 Mg 和 O 的键长比 Fe 与 O 的键长更短, 使晶体结构变形, 锂离子更好通过, 提高了离子传输效率, 电化学性能有明显提高。

综上所述, 各种元素和离子对 LiFePO₄ 的掺杂能够对材料的电化学性能有正向的改善。表 1 从不同角度解释了元素掺杂对磷酸铁锂材料的影响, 包括掺杂点位、掺杂量、掺杂元素种类电化学性能等。从表 1 中可以看出, Li 位掺杂对材料的改善效果不明显, 因为锂离子在充放电过程中不进入晶格中, 掺杂的阳离子不进入晶体结构反而可能会影响锂离子在充放电过程的传输。在 Fe 位和 O 位的掺杂, 效果比较明显, 替换 Fe 和 O 位, 使得材料结构发生变形, 有利于拓宽锂离子传输通道, 提高传输效率, 进而在保持倍率性能的同时还可以提高初始放电容量。不同元素的共同掺杂, 掺杂和替换在不同点位能够为材料进一步提供正向的协同效应, 从而提高材料的倍率性能和循环性能。

表1 LiFePO₄离子掺杂改性表^[3]

Table 1 LiFePO₄ ion doping modification table

掺杂元素	掺杂位点	最佳掺杂量	电化学性能(初始容量; 循环性能)
Na	Li位	Li _{0.99} Na _{0.01} FePO ₄	80.9 mA·h/g(10 C); 86.7%(10 C, 500 圈)
Nb	Li位	Li _{0.95} Nb _{0.01} FePO ₄	96.7 mA·h/g(10 C); 96%(10 C, 200 圈)
Al	Li位	Li _{0.97} Al _{0.01} FePO ₄	95 mA·h/g(0.2 C)
Mn	Fe位	LiFe _{0.77} Mn _{0.23} PO ₄	80.9 mA·h/g(1 C); 84%(1 C, 100 圈)
Mo	Fe位	LiFe _{0.98} Mn _{0.02} PO ₄	141.5 mA·h/g(0.1 C); 98%(0.1 C, 100 圈)
V	Fe位	LiFe _{0.95} V _{0.05} PO ₄	119 mA·h/g(1 500 mA/g); 98%(1 500 mA/g, 100 圈)
Ti	Fe位	LiFe _{0.98} Ti _{0.02} PO ₄	160 mA·h/g(0.2 C); 98%(0.2 C, 50 圈)
S	O位	LiFePO _{3.78} S _{0.22}	112.7 mA·h/g(10 C); 98%(0.2 C, 50 圈)
Cl	O位	LiFePO _{3.98} Cl _{0.02}	164.1 mA·h/g(0.1 C); 105.3 mA·h/g(10 C); 91.5%(10 C, 500 圈)
F	O位	LiFePO _{3.85} F _{0.15}	165.7 mA·h/g(0.1 C); 115.7 mA·h/g(30 C); 92.8%(30 C, 50 圈)
Mg&Ti	Fe位	LiFe _{0.985} Mg _{0.005} Ti _{0.01} PO ₄	161.5 mA·h/g(0.2 C); 139.8 mA·h/g(5 C); 92.9%(5 C, 100 圈)
Zr&Co	Li位(Zr) Fe位(Co)	Li _{0.99} Zr _{0.0025} Fe _{0.98} Co _{0.02} PO ₄	139.9 mA·h/g(0.1 C); 85%(0.1 C, 50 圈)
Ni&Mn	Fe位	LiFe _{0.95} Ni _{0.02} Mn _{0.03} PO ₄ /C	164.3 mA·h/g(0.1 C); 146 mA·h/g(1 C); 98.7%(1 C, 100 圈)
V&F	Fe位(V) O位(F)	LiFe _{0.96} V _{0.02} PO _{3.97} F _{0.06}	165.7 mA·h/g(0.1 C); 154.9 mA·h/g(1 C); 95.7%(1 C, 500 圈)
V&Y	Fe位(Y) O位(F)	LiFe _{0.95} V _{0.033} PO _{3.95} F _{0.1}	148.6 mA·h/g(5 C); 96.88%(5 C, 700 圈)
Ni&Mn&Co	Fe位	LiFe _{0.84} Ni _{0.06} Co _{0.06} Mn _{0.04} PO ₄	160.1 mA·h/g(0.1 C); 110.8 mA·h/g(10 C); 98.3%(10 C, 50 圈)

但对磷酸铁锂的离子掺杂研究还存在一些方向可以攻克, 目前研究主要针对结构中不同元素的掺杂离子种类, 但是对于其中的机制研究还较少, 并且对离子掺杂的效果有研究人员有不同的观点, 认为是煅烧过程中前驱体分解的碳被遗留下来, 致使正极材料的电导率提高。ZAGHIB^[13]、HARRISON^[14]、HERLE^[15]、DELACOURT^[16]等认为掺杂的离子没有进入磷酸铁锂晶格内部, 而是与磷元素生成了具有纳米化网络结构的金属磷化物, 提高了磷酸铁锂材料的电导率。这些不同的观点和

看法证明离子掺杂改性的研究仍需进一步深入。

1.2 表面包覆

由于LiFePO₄材料自身的导电性很差, 作为电池材料则必须通过高导电性的材料对其进行包覆, 提高导电性, 进一步改善材料的倍率和低温性能。通过在材料合成时引入碳材料或金属材料对其进行包覆可以在晶型生长过程中控制颗粒的尺寸, 避免颗粒过大延长Li⁺的传输路径, 从而提高传输效率。近年不同材料包覆LiFePO₄的研究数据如图2所示。

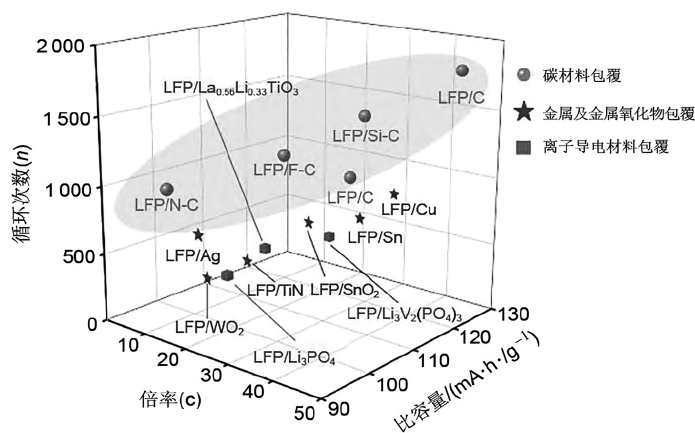


图2 不同材料包覆LiFePO₄汇总图^[3]

Fig. 2 Summary of LiFePO₄ coated with different materials

(1) 碳材料包覆

针对磷酸铁锂导电性的问题,采用碳材料包覆是一种成本低廉且性能优异的方法,碳材料将材料晶粒之间有机相连,但碳并没有进入磷酸铁锂晶格内,不影响材料的晶体结构。通常有原位包覆和非原位包覆,原位包覆是在分子角度进行包覆,煅烧合成磷酸铁锂。非原位包覆是与前驱体混合后进行煅烧,碳材料可以在磷酸铁锂合成过程中对前驱体还原,防止 Fe^{2+} 氧化,同时包覆在颗粒表面,提高材料的电导率,防止颗粒直接接触,抑制颗粒进一步生长变大,缩短锂离子传输路径,提高磷酸铁锂的倍率和低温性能。现已有一维结构、二维结构和三维结构的纳米碳等先进碳材料的结构和制备方法研究,对磷酸铁锂包覆后的性能改善及其实际应用方面的研究也很多。

QIAO等^[17]将碳纳米管作为碳源,对磷酸铁锂进行碳包覆,碳纳米管特殊的结构在磷酸铁锂中形成二维的网状结构,改善颗粒界面之间的电导率,锂离子脱嵌速率变快,明显提高了材料的倍率和循环寿命。ZHANG等^[18]以蔗糖作为碳源,在磷酸铁锂表面构建微米级的活性炭包覆层,形成了不规则的球形颗粒,0.1 C循环110次后比容量保持率为91.1%,其电化学性能得到了很大提升。GUAN等^[19]采用片状的石墨烯作为碳源加入磷酸铁锂中,石墨烯的特殊结构为磷酸铁锂提供了很好的导电性,从而显著地提高了其电化学性能。LI等^[20]通过利用氧化石墨烯的电荷性,采用沉淀法合成 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /氧化石墨烯复合材料前驱体,再用高温固相法合成 LiFePO_4 /氧化石墨烯复合材料;所得复合材料的颗粒粒径范围为50 ~ 300 nm,其纳米颗粒具有较好的电化学性能,0.1 C下初始放电比容量达到163.4 mA·h/g。新型碳由于极其优异的电子传导能力被用于作为磷酸铁锂的包覆改性材料,各类学者依旧在不断研发和创新碳包覆方式和碳包覆材料。目前常被使用的碳包覆材料包括葡萄糖^[21]、石墨烯^[22]、多壁碳纳米管^[23]、聚丙烯^[24]等。

(2) 金属及金属氧化物

许多研究者通过在磷酸铁锂合成中引入金属或金属氧化物改善其性能。金属涂层能够固定材料的三维电子跃迁网络,保证材料结构的完整性;抑制颗粒长大的同时也提高材料的导电性,提高材料的锂离子传输效率,改善其倍率性能。研究者用来改性的金属多为高导电性的Ag、Cu、Sn^[25-27],金属

氧化物有ZnO^[28]等。LU等^[29]在磷酸铁锂材料的表面包覆Ag金属,制备得到的材料导电性明显提高,电池的循环性能提升显著,循环200次后放电比容量无衰减。ZHAO等^[30]通过在磷酸铁锂材料表面添加了三氧化二铝涂层,使磷酸铁锂材料的循环性能和高温下的容量保持率均有所改善。XU等^[31]通过液相法制备磷酸铁锂,并在磷酸铁锂表面制备了 TiO_2 和碳的复合涂层,改善了磷酸铁锂材料的倍率性能,研究证明了 TiO_2 颗粒扩大了涂层界面,在此界面上,锂离子在充放电过程中有更多的脱嵌位点。

金属及金属氧化物的导电性不如碳材料,并且成本相对较高,但可以提高磷酸铁锂材料的振实密度,优化电池的循环性能。

(3) 离子导电材料

引入碳材料或金属氧化物是通过提高电子的传导来提高材料的性能,锂离子的迁移需要电子的迁移来平衡电荷。而离子导电材料中离子的传导效率较高,能够为磷酸铁锂材料在传导离子的过程中提供锂离子,同时还能抑制Li/Fe反位缺陷,提高电极材料的放电容量^[32]。

HE等^[33]采用快离子导体磷酸钒锂包覆磷酸铁锂粉末,锂离子扩散系数可达到 $1.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。改性后的材料在5 C下表现出143.78 mA·h/g的放电容量,循环190次后容量保持率达到93.79%;在10 C放电容量达到111.06 mA·h/g,循环190次后达到94.53%的高容量保持率。MA等^[34]以磷酸镧包覆 LiFePO_4 正极材料,由于磷酸镧良好的导电性和稳定性,包覆后的材料提高了离子传输效率,其容量和循环性能有明显的改善。

SEHRAWAT等^[35]也研究了采用不同含量聚苯胺对 LiFePO_4 /(C+PANI)复合材料进行包覆后对电化学性能的影响。聚苯胺的包覆使得复合材料生长的尺寸减小、材料的导电性提高,材料的阻抗降低。研究证明,1.0 mL苯胺单体制备的磷酸铁锂复合材料在5、10 C高倍率下的放电容量分别为72、60 mA·h/g,除了包覆PANI材料,SEHRAWAT等^[36]制备的 LiFePO_4 /(C+PPy)复合材料同样表现出优异的电化学性。

可见离子导电材料通过较高的离子电导率,同时提供额外的锂离子,从而能够明显提高正极材料的初始充放电容量;然而此改性方法工艺比较复杂,难以商业化,材料最终电化学性能不如碳材料包覆效果好。

1.3 形貌控制

制备纳米化的磷酸铁锂颗粒也是一种优异的改性方法, 纳米颗粒可以缩短锂离子传输路径, 进而提高电池的放电性能。研究发现在反应过程致力于合成规则的类型球形颗粒、微米级和纳米级颗粒, 增加空隙提高比表面积等方式对磷酸铁锂的电化学性能有显著影响, 颗粒尺寸的减小能够缩短锂离子在磷酸铁锂晶体中传输的距离, 锂离子的扩散能力得以提升, 最终正极材料表现出更好的电化学性能和更高的体积能量密度^[37-39]。同时在电池中提高了材料与电解液的接触面积, 增加材料内部的反应位点, 增加材料的比表面积; 电池的电位也会随着颗粒纳米化而降低, 提高电池循环寿命。YAMADA等^[40]通过改变磷酸铁锂材料的制备工艺, 制备出小粒径磷酸铁锂颗粒, 在室温下0.12 mA/cm电流密度下的放电比容量达到161.5 mA·h/g。由此, 颗粒纳米化便成为提高LiFePO₄正极材料电化学性能的另一有效方式。然而, 纳米颗粒粒径偏小, 会一定程度降低振实密度, 颗粒之间也容易发生团聚, 在制备电极时会影响合浆, 搅拌不均匀, 导致电池性能衰减。而且晶粒纳米化也会增加LiFePO₄颗粒的表面能, 导致其稳定性降低, 且晶粒纳米化通常需要在低温下进行, 而较低温度会导致正极材料的结晶度变差, 降低其电化学性能^[41]。

LIU等^[42]研究对比了前驱体颗粒粒径对产品性能的影响, 研究发现, 通过球磨手段, 可以将前驱体颗粒磨至100 nm以下, 经过煅烧后晶体颗粒生长达到40~100 nm的单晶磷酸铁锂/碳复合材料。此磷酸铁锂碳复合材料的CV测试表现出更好的氧化还原可逆性, 在大电流10 C下放电比容量达到100 mA·h/g, 循环1 000次后的容量保持率达到90%。在此研究中一次颗粒纳米化和碳包覆是改善磷酸铁锂材料电性能的重要因素。磷酸铁锂自身的晶体结构决定了锂离子只能沿着b轴方向迁移, 在a轴方向的扩散能力有限。LI等^[43]利用溶剂热法成功制备了a轴取向的纳米薄片磷酸铁锂材料, 显著提高了磷酸铁锂电池在20 C的放电容量, 达到122 mA·h/g, 进一步证明了纳米化材料对电性能正向的影响。

纳米材料由于其特殊的尺寸会带来一些直接的表现, 影响材料的性能, 比如界面效应, 磷酸铁锂材料的比表面积增大, 会直接增加材料反应界面, 同时较多的缺陷和孔径可以储存更多的锂离子, 提高材料的放电容量; 而颗粒的小尺寸效应能够缩短

离子迁移的路径, 提高离子传输效率。颗粒与颗粒的间隙能够让材料的应力减小。而纳米材料的柔性, 能够让材料在离子脱嵌过程中产生的体积变化明显减弱, 材料的结构更稳定。而研究也证明, 纳米化磷酸铁锂材料虽然能够改善材料的性能, 但是纳米材料自身容易发生团聚, 且制备成本较高, 还需要进一步寻找解决的办法。

1.4 补加锂源

磷酸铁锂电池在第一次充电过程中, 锂离子从正极脱出, 迁移到负极嵌入, 在负极会形成固体电解质界面, 接近15%的锂离子会被消耗, 不能全部嵌入回正极, 因此电池首次库仑效率会有损失。通过加入一些补锂材料, 补充被消耗的锂离子, 增加电池中的活锂。补锂材料通常具有补锂能力强、易于合成、稳定性强和成本低廉等特点, 常见的磷酸铁锂正极补锂材料有Li₂O、LiF、Li₃N和Li₂S等。

DAIZ-LOPEZ等^[44]报道了在磷酸铁锂材料中引入一种采用Li₂O和Li_{2/3}Mn_{1/3}O_{5/6}复合的纳米材料, 首圈充电比容量从146 mA·h/g提高至165 mA·h/g, 提高了接近13%。SUN等^[45]也提出LiF复合铁或钴金属元素的纳米复合材料作为磷酸铁锂的补锂材料。当磷酸铁锂加入此补锂材料后, 首次充电容量提高了接近20%。众多的研究进一步证明补锂材料能够明显提高磷酸铁锂的比容量, 减少活锂不可逆损失。

然而跟负极补锂剂对工艺要求较高、安全性较差的特点相比, 正极的补锂剂可以在制备电极浆料时引入, 工艺操作简单, 效果明显。因此只需在补锂剂的性质和类型上多做提升, 进一步推动正极补锂剂的发展。

2 总结

磷酸铁锂作为目前商业化成熟的电池正极材料, 广泛应用于各类新能源电池领域。上述的各类改性手段对制备高比容量、高倍率和低温性能优异的磷酸铁锂材料有优化效果; 然而单一改性方式很难明显地提高磷酸铁锂的整体性能, 通过多种手段结合, 体现各项优势, 能够制备更高性能的磷酸铁锂材料。同时可以进一步深入机制性研究, 通过先进的表征技术与理论计算模拟相结合, 研究LiFePO₄材料在充放电过程中的热力学与动力学转变过程, 深入了解Li⁺在相界面及体相的传输机制, 对LiFePO₄商业化生产以及应用具有重要的指导意义。综上所述, 锂离子电池正极材料LiFePO₄在商业领域有着很广阔的应用和发展前景, 未来研究可以通过在原子尺度上原位观察LiFePO₄正极材

料充放电过程中脱/嵌锂前后的微观结构,从更深层次认识其电化学反应机制和性能演化规律,从而全面了解LiFePO₄正极材料的电化学反应行为,为其规模化应用提供新思路。相信经过科研者们的共同努力,LiFePO₄正极材料的进一步性能提升能够最大化地满足人们生产生活的需求。

[参考文献]

- [1] KOYAMA Y, UYAMA T, ORIKASA Y, et al. Hidden two-step phase transition and competing reaction pathways in LiFePO₄[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(7):2855–2863.
- [2] TIAN L, YU H, ZHANG W, et al. The Star Material of Lithium Ion Batteries, LiFePO₄: Basic Properties, Optimized Modification and Future Prospects [J]. *Cailiao Daobao/Materials Reports*, 2019, 33(11):3561–3579.
- [3] 冯晓晗,孙杰,何健豪,等.磷酸铁锂正极材料改性研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(2):467–486.
FENG X H, SUN J, HE J H, et al. Research progress in LiFePO₄ cathode materials modification [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(2):467–486.
- [4] WANG D, LI H, SHI S, et al. Improving the rate performance of LiFePO₄ by Fe-site doping[J]. *Electrochimica acta*, 2005, 50(14):2955–2958.
- [5] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes [J]. *Nature materials*, 2002, 1(2):123–128.
- [6] 谷和云,李昇,李二锐,等.镁离子掺杂磷酸铁锂的制备及其电化学性能[J].*无机盐工业*, 2016, 48(1):64–67.
GU H Y, LI S, LI E R, et al. Preparation and electrochemical properties of magnesium ion doped lithium iron phosphate [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2016, 48(1):64–67.
- [7] WANG Z H, YUAN L X, MA J, et al. Electrochemical performance in Na-incorporated nonstoichiometric LiFePO₄/C composites with controllable impurity phases [J]. *Electrochimica acta*, 2012, 62:416–423.
- [8] SAROHA R, PANWAR A K, SHARMA Y, et al. Development of surface functionalized ZnO-doped LiFePO₄/C composites as alternative cathode material for lithium ion batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 394:25–36.
- [9] ZHANG Z, HU L, WU H, et al. Fluorinated electrolytes for 5 V lithium-ion battery chemistry [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(6):1806–1810.
- [10] YU W, OU G, QI L, et al. Textured LiFePO₄ Bulk with Enhanced Electrical Conductivity [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(10):3214–3216.
- [11] ZHU J M, XIA T, YAN K K, et al. A novel Cu⁺-doped Li [Fe_{0.9}Cu_{0.1}Li_{0.1}] PO₄/C cathode material with enhanced electrochemical properties [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(28):16984–16990.
- [12] HUANG Y, XU Y, YANG X. Enhanced electrochemical performances of LiFePO₄/C by co-doping with magnesium and fluorine [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 113:156–163.
- [13] ZAGHIB K, MAUGER A, GOODENOUGH J B, et al. Electronic, optical, and magnetic properties of LiFePO₄: small magnetic polaron effects [J]. *Chemistry of materials*, 2007, 19(15):3740–3747.
- [14] HARRISON K L, BRIDGES C A, PARANTHAMAN M P, et al. Temperature dependence of aliovalent-vanadium doping in LiFePO₄ cathodes [J]. *Chemistry of materials*, 2013, 25(5):768–781.
- [15] HERLE P S, ELLIS B, COOMBS N, et al. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates [J]. *Nature materials*, 2004, 3(3):147–152.
- [16] DELACOURT C, WURM C, LAFFONT L, et al. Electrochemical and electrical properties of Nb-and/or C-containing LiFePO₄ composites [J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(3–4):333–341.
- [17] QIAO Y Q, FENG W L, LI J, et al. Ultralong cycling stability of carbon-nanotube/LiFePO₄ nanocomposites as electrode materials for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 232:323–331.
- [18] ZHANG Y, XIN P, YAO Q. Electrochemical performance of LiFePO₄/C synthesized by sol-gel method as cathode for aqueous lithium ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 741:404–408.
- [19] CHIEN W C, LI Y R, WU S H, et al. Modifying the morphology and structure of graphene oxide provides high-performance LiFePO₄/C/rGO composite cathode materials [J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(11):4541–4551.
- [20] LI Q, ZHOU Z, LIU S, et al. Growth of FePO₄ nanoparticles on graphene oxide sheets for synthesis of LiFePO₄/graphene [J]. *Ionics*, 2016, 22:1027–1034.
- [21] LIU X H, ZHAO Z W. Synthesis of LiFePO₄/C by solid-liquid reaction milling method [J]. *Powder Technology*, 2010, 197(3):309–313.
- [22] ZHANG Y J, ZHU Z Y, DONG P, et al. New research progress of the electrochemical reaction mechanism, preparation and modification for LiFePO₄ [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2017, 33(6):1085–1107.
- [23] ZHANG H, CHEN Y, ZHENG C, et al. Enhancement of the electrochemical performance of LiFePO₄/carbon nanotubes composite electrode for Li-ion batteries [J]. *Ionics*, 2015, 21:1813–1818.
- [24] YU H M, ZHENG W, CAO G S, et al. Effects of optimized carbon-coating on high-rate performance of LiFePO₄/C composites [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(11):2186–2190.
- [25] MORALES J, SANTOS-PENA J, RODRIGUEZ-CASTELLON E, et al. Antagonistic effects of copper on the electrochemical performance of LiFePO₄ [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(2):920–926.
- [26] MI C, CAO Y, ZHANG X, et al. Synthesis and characterization of LiFePO₄/(Ag⁺ C) composite cathodes with nano-carbon webs [J]. *Powder Technology*, 2008, 181(3):301–306.
- [27] LIN Y, LIN Y, ZHOU T, et al. Enhanced electrochemical performances of LiFePO₄/C by surface modification with Sn nanoparticles [J]. *Journal of power sources*, 2013, 226:20–26.
- [28] HU Y, YAO J, ZHAO Z, et al. ZnO-doped LiFePO₄ cathode

- material for lithium-ion battery fabricated by hydrothermal method [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 141(2-3):835-841.
- [29] LU Z G, CHENG H, LO M F, et al. Pulsed laser deposition and electrochemical characterization of LiFePO₄-Ag composite thin films [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(18): 3885-3896.
- [30] ZHAO S X, LI Y D, DING H, et al. Structure and electrochemical performance of LiFePO₄/C cathode materials coated with nano Al₂O₃ for lithium-ion battery [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, 28(11):1265-1269.
- [31] XU Y, MAO J. Enhanced electrochemical performance of LiFePO₄ cathode with carbon-TiO₂ hybrid coating [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(22):10026-10034.
- [32] LU J, PENG Q, WANG W, et al. Nanoscale coating of LiMO₂ (M= Ni, Co, Mn) nanobelts with Li⁺-conductive Li₂TiO₅: toward better rate capabilities for Li-ion batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(5):1649-1652.
- [33] HE W, WEI C, ZHANG X, et al. Li₃V₂(PO₄)₃/LiFePO₄ composite hollow microspheres for wide voltage lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 219:682-692.
- [34] MA Z, PENG Y, WANG G, et al. Enhancement of electrochemical performance for LiFePO₄ cathodes via hybrid coating with electron conductor carbon and lithium ion conductor LaPO₄ [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 156:77-85.
- [35] SEHRAWAT R, SIL A. Polymer gel combustion synthesis of LiFePO₄/C composite as cathode material for Li-ion battery [J]. *Ionics*, 2015, 21:673-685.
- [36] SEHRAWAT R, SIL A. Effect of solvents on electrochemical performance of polypyrrole coated LiFePO₄/C cathode materials for Li-ion battery [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(7):5175-5185.
- [37] MALIK R, BURCH D, BAZANT M, et al. Particle size dependence of the ionic diffusivity [J]. *Nano letters*, 2010, 10(10):4123-4127.
- [38] LIU F, SIDDIQUE N, MUKHERJEE P P. Nonequilibrium phase transformation and particle shape effect in LiFePO₄ materials for Li-ion batteries [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2011, 14(10):A143.
- [39] AMIN R, BALAYA P, MAIER J. Anisotropy of electronic and ionic transport in LiFePO₄ single crystals [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 10(1):A13.
- [40] YAMADA A, CHUNG S C, HINOKUMA K. Optimized LiFePO₄ for lithium battery cathodes [J]. *Journal of the electrochemical society*, 2001, 148(3):A224.
- [41] WU J, DATHAR G K P, SUN C, et al. In situ Raman spectroscopy of LiFePO₄: size and morphology dependence during charge and self-discharge [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(42):424009.
- [42] LIU T, ZHAO L, WANG D, et al. Carbon-coated single-crystalline LiFePO₄ nanocomposites for high-power Li-ion batteries: the impact of minimization of the precursor particle size [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(20):10067-10075.
- [43] LI Z, YANG J, LI C, et al. Orientation-dependent lithium miscibility gap in LiFePO₄ [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(3):874-878.
- [44] DIAZ LOPEZ M, CHATER P A, BORDET P, et al. Li₂O: Li-Mn-O Disordered Rock-Salt Nanocomposites as Cathode Prelithiation Additives for High-Energy Density Li-Ion Batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(7):1902788.
- [45] SUN Y, LEE H W, SEH Z W, et al. High-capacity battery cathode prelithiation to offset initial lithium loss [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(1):359-367.

(上接第32页)

- MIBK mixtures [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 55(2):212-216.
- [9] 钟本和, 李军, 郭孝东, 等. 湿法磷酸净化技术研究现状及发展方向 [J]. *无机盐工业*, 2008, 40(2):9-12.
- ZHONG B H, LI J, GUO X D, et al. Current research status and development direction of purification technology of wet-process phosphoric acid [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2008, 40(2):9-12.
- [10] 张俊, 韩喜超, 潘继斐, 等. 国内湿法磷酸净化技术的工业化应用 [J]. *磷肥与复肥*, 2020, 35(11):30-31.
- ZHANG J, HAN X C, PAN J F, et al. Industrial application of domestic WPA purification technology [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2020, 35(11):30-31.
- [11] 石通杉, 刘旭, 杨俊. 湿法磷酸净化技术研究现状及发展 [J]. *磷肥与复肥*, 2023, 38(6):26-28, 52.
- SHI T S, LIU X, YANG J. Research Status and development of purification technology for wet-process phosphoric acid [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2023, 38(6):26-28, 52.
- [12] PANDEY N K, RAJEEV R, JOYAKIN C V, et al. Development of solvent regeneration process [J]. *Desalination & Water Treatment*, 2014, 52(40-42):7637-7644.
- [13] 丁欢, 李军, 金央, 等. 磷酸三丁酯在碱中的降解研究 [J]. *化学工程师*, 2015, 29(11):51-53, 60.
- DING H, LI J, JIN Y, et al. Study on the degradation of tri-n-butyl phosphate in alkali [J]. *Chemical Engineer*, 2015, 29(11):51-53, 60.
- [14] 钟学明, 裴俊俊. 一种老化 P507 有机相的再生方法: CN105132683A [P]. 2015-12-09.
- [15] 李瑞琛, 高艳芳, 彩倩杰, 等. 一种磷酸三丁酯废有机相的纯化处理剂及纯化方法: CN1151058578 [P]. 2024-07-19.
- [16] 成章. 废有机溶剂磷酸三丁酯 (TBP) 的处理研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- CHENG Z. Research on the disposal of spent tributyl phosphate (TBP) solvent [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2008.
- [17] 王现顺, 窦焰, 王琪, 等. 湿法磷酸浸提料浆中着色物质的鉴别 [J]. *无机盐工业*, 2022, 54(1):86-90.
- WANG X S, DOU Y, WANG Q, et al. Identification of colored substances in wet process phosphoric acid leaching slurry [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2022, 54(1):86-90.
- [18] 西川秀紹, 小川尚樹. 废液处理系统及废液处理方法: JP2016031296A [P]. 2016-03-07.